

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241037

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
E 0 6 B 7/12			E 0 6 B 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-49887	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月7日	(72) 発明者	中村 一郎 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	甲斐 康朗 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72) 発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外7名)

(54) 【発明の名称】 防曇性被膜形成基材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス、ミラー、金属、プラスチック等の表面に防曇性被膜が形成され、かつその防曇性が長く持続する防曇性被膜形成基材およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 基板表面上に、チタニアを含む金属酸化物と  $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、ペーナイト、 $\gamma-Al_2O_3$  および  $SiO_2-Al_2O_3$  系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなる被膜を設けてなる防曇性被膜形成基材であって、チタニア以外の金属酸化物が防曇性被膜中に0.1~50重量%の範囲で含まれることを特徴とする防曇性被膜形成基材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板表面上に、チタニアを含む金属酸化物と $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、ペーナイト、 $\gamma-Al_2O_3$  および $SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなる被膜を設けてなる防曇性被膜形成基材であって、チタニア以外の金属酸化物が防曇性被膜中に0.1～50重量%の範囲で含まれることを特徴とする防曇性被膜形成基材。

【請求項2】  $SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物の組成中の $Al_2O_3$ 含有率が15～40重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項3】 請求項1記載の被膜において、該被膜中または該被膜表面に金属または導電性金属酸化物を含むことを特徴とする請求項1記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項4】 請求項1記載の基材と被膜において、その界面に中間層として金属酸化物層を設けてなる請求項1記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項5】 チタニアゾルと少なくとも1種の親水性を有する金属酸化物ゾルとからなる複合ゾル溶液を基材に塗布し、300～850℃で焼成することにより、チタニアと少なくとも1種の親水性を有する金属酸化物とからなる被膜を設けることを特徴とする防曇性被膜形成基材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防曇性被膜形成基材およびその製造方法に関し、特にガラス、ミラー、金属、プラスチック等の表面に防曇性被膜が形成され、かつその防曇性が長く持続する防曇性被膜形成基材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】無機ガラス等は、従来から透明基材としての性質を活かして例えば窓ガラス、鏡面、眼鏡レンズなどの物品に広く利用されている。しかしながら、これらの透明基材を用いた物品は、高温高湿の場所または温度や湿度差の大きい境界面などにおいて使用すると物品の表面に結露を生じ、これに起因して物品の表面が曇りを帯びるという欠点を有する。

【0003】特に、透明基材のうちでも窓ガラス、眼鏡レンズ、鏡などにおいて製品の表面が曇ったり、また傷がつきやすいということは重大な問題である。従って、各方面からこれらの改良に関する要望がなされており、これまでに透明基材をはじめとする各種物品に対して防曇性や耐久性を付与しようとする試みが種々提案されている。

【0004】基材表面の曇りを防止する方法としては、ガラス等の表面に親水性の被膜を形成することが行われている。最も簡単な手段としては、界面活性剤を表面に塗布することで曇りを防ぐことができることは古くから知られており、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニ

ルアルコールなどの水溶性ポリマーを配合することでその効果の持続性を上げる試みがなされている（例えば、特開昭52-101680号公報等）。しかしながら、このような方法においては一時的に防曇性を付与させるのみであり連続的な効果を期待することはできなかった。

【0005】また、特開昭55-154351号公報には、ガラス基材表面に、モリブデン酸化物およびタンゲステン酸化物のうちいずれか一種以上とリン酸化物とを含む薄膜を物理蒸着や化学蒸着等で形成することにより防曇性に優れた親水性薄膜を得る方法が提案され、特開昭54-105120号公報には、 $P_2O_5$ を含むガラスに、 $P_2O_5$ からなる液体または蒸気を接触させることにより防曇性を付与させる方法が提案され、特開昭53-58492号公報には、スルホン酸型両性界面活性剤および無機塩または酢酸塩を含む組成物を低級アルコール溶液を用いて基材に塗布することにより密着性に優れた防曇膜を形成させる方法が提案されている。しかしながら、いずれの方法においても防曇性能の長期持続性に劣るという欠点があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の技術においては、持続性を有する防曇性や耐候性を満足する防曇性被膜形成基材が得られなかった。従って本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、防曇性に優れ、かつ耐候性に優れた防曇性被膜形成基材およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、基板表面上に、チタニアを含む金属酸化物と $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、ペーナイト、 $\gamma-Al_2O_3$  および $SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなる被膜を設けてなる防曇性被膜形成基材であって、チタニア以外の金属酸化物が防曇性被膜中に0.1～50重量%の範囲で含まれることを特徴とする防曇性被膜形成基材、およびその製造方法により達成された。以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0008】本発明において、チタニアを用いるのは、防曇性被膜表面に汚れが付着し防曇性能が低下しても、チタニアが400nm以下の紫外線を吸収すれば電子や正孔が生成して酸化還元を行うことにより汚れを分解し防曇性を維持することができるためである。光触媒機能の量子効率を上げるために、金属または導電性金属酸化物を防曇性被膜中に含有させるか、表面に担持する方が好都合である。

【0009】用いられる金属としては、金、銀、銅、亜鉛、白金、パラジウム、ロジウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル、ニオブおよびズなどから成る群から選ばれる少なくとも

も1種が挙げられる。導電性金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$  およびITO（インジウム錫酸化物）から成る群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

【0010】また、防曇性被膜中に $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ペーナイト、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含有させるのは、紫外線照射量が少ない環境、例えば夜間、室内、雨天時等の環境下でチタニアが汚れ等の付着により防曇性が低下しても、水との濡れ性の良い材料としてこれらの金属酸化物をあらかじめ含有させておくことにより、防曇性の劣化を防ぐことができるためである。

【0011】これらの金属酸化物の含有量は、0.1～5.0重量%の範囲である。金属酸化物の含有量が0.1重量%未満になると添加効果がない。逆に、5.0重量%を超えると、耐候性が悪化する。

【0012】 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系酸化物の組成としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有率が15～40重量%の範囲にあることが好ましい。この範囲外になると、水との濡れ性が低下する。

【0013】防曇性被膜は、チタニアとアルカリ金属酸化物以外の金属酸化物とを含むものであってもよい。この具体例としては、例えばチタン酸鉄、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化モリブデン、酸化ニッケル、シリカ、酸化イットリウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化銅、酸化クロムおよび酸化ジルコニウム等から成る群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。本発明においては、これらの金属酸化物を必要に応じて用いることができる。

【0014】本発明においては、防曇性被膜と基板との界面に中間層として金属酸化物層を設けても良い。中間層を設けることにより、基板中の元素が基板から防曇性被膜に拡散することを防止することができ、光触媒機能の量子効率の低下を防止することができる。また、密着性を向上させる効果もある。

【0015】この中間層の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、ITO（インジウム錫酸化物）および $\text{ZnO}$ から成る群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。中間層は、公知の方法の中から適宜選択して作製することができる。その具体例としては、ゾルーゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、メッキ法などが挙げられる。

【0016】本発明の防曇性被膜形成基材は、チタニアゾルと $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ペーナイト、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物ゾルからなる複合ゾル溶液を基材に塗布し、300～850℃で焼成することにより作製することができる。焼成温度を300～850℃の範囲とすることにより、光触媒機能を発揮し

やすいアナターゼ構造を生成させることができる。焼成温度が300℃未満になるとアモルファス構造になりやすく、850℃を超えるとルチル構造になりやすく、いずれの場合にも光触媒能が低下する。

【0017】ゾルの出発原料としては、公知の塩類の中から適宜選択して使用することができ、例えば金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、塩化物や臭化物などのハロゲン化物、ステアリン酸塩や酢酸塩などの有機塩などから成る群から選ばれた少なくとも1種が挙げられ、特に代表的なものとして金属アルコキッドが挙げられる。これらを出発原料として作製したゾルの混合ゾルでも良い。

【0018】また、市販されているゾルを用いることもできる。具体的には、チタニアゾルとして商品TA-10、TA-15（日産化学工業株式会社製の商品番号）、アトロンTiN（日本曹達株式会社製の商品名）などがあり、アルミナゾルとしてアルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520（日産化学工業株式会社製の商品名）、AS-3（触媒化成工業株式会社製の商品番号）などがあり、シリカゾルとしてスーパーセラ（大八化学工業株式会社製の商品名）、セラミカ（日板研究所製の商品名）、HAS（コルコート株式会社製の商品名）、アトロンSiN-500（日本曹達株式会社製の商品名）、CGS-DI-0600（チッソ株式会社製の商品名）などが挙げられる。

【0019】本発明による金属（金、銀、銅、亜鉛、白金、パラジウム、ロジウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル、ニオブ、スズ）および導電性金属酸化物（ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、ITO）の中から選ばれた少なくとも1種の金属または導電性金属酸化物を含有した防曇性被膜は、これらの中から選ばれた少なくとも1種の金属を含有した金属塩を水および／または有機溶媒に溶解した溶液、導電性金属酸化物ゾルまたは導電性酸化物コロイドをチタニアゾルに添加してコーティング溶液として用い、コーティングすることにより得られる。

【0020】また、本発明による金属（金、銀、銅、亜鉛、白金、パラジウム、ロジウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、ニッケル、ニオブ、スズ）および導電性金属酸化物（ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、ITO）の中から選ばれた少なくとも1種の金属または導電性酸化物を担持した防曇性被膜は、これらの中から選ばれた少なくとも1種の金属を含有した金属塩を水および／または有機溶媒に溶解した溶液、導電性金属酸化物ゾルまたは導電性酸化物コロイドに浸せきした後、乾燥して得られる。

【0021】このとき用いられる金属塩は、公知の塩類の中から適宜選択して使用することができ、例えば硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、塩化物や臭化物

などのハロゲン化物、ステアリン酸塩や酢酸塩などの有機塩などが挙げられる。また、これらの金属塩は、無水塩であっても含水塩であってもそれらの混合物であっても良い。

【0022】チタニアゾルを含むコーティング溶液中に有機高分子を添加してなるゾル溶液を作製し、これを基材に塗布し、300～850℃で焼成することにより、チタニアと $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、ペーナイト、 $\gamma-Al_2O_3$ および $SiO_2-Al_2O_3$ 系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種との金属酸化物からなる多孔質な防曇性被膜形成基材を製造することもできる。

【0023】このように防曇性被膜形成基材を多孔質にすることにより、水との濡れ性を向上させたり、光触媒能の量子効率を向上させることができる。ここで用いる有機高分子としては、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の非水溶性高分子が挙げられる。

【0024】コーティング方法としては、公知のコーティング方法の中から適宜選択して使用することができ、例えばディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー熱分解法など各種のコーティング方法が挙げられる。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【0026】防曇性の評価方法

防曇性は、水との濡れ性、すなわち接触角にて評価した。防曇性能として良好な接触角は、 $15^\circ$ 以下であり、それ以上大きくなると防曇性能としては悪化する傾向にある。

#### 【0027】耐候性の評価

耐候性は、評価用試料を南向き $45^\circ$ に傾けての屋外暴露を行い、接触角を測定することにより評価した。

#### 【0028】実施例1

大きさ100mm×100mm、厚さ2mmのクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥して被膜用基板とした。チタニアゾルとアルミナゾルとを所定量になるように混合し、混合ゾルを得た。得られたゾルを基板にディッピング法にてコーティングし、風乾後500℃で30分間焼成し、被膜を得た。被膜の組成は、ペーナイトが0.2重量%、チタニアが99.8重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0029】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $3^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $9^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0030】実施例2

チタニアゾルとアルミナゾルとの混合比を代えた他は、

実施例1と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、ペーナイトが25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0031】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $2^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $7^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0032】実施例3

チタニアゾルとアルミナゾルとの混合比を代えた他は、実施例1と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、ペーナイトが48重量%、チタニアが52重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0033】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $1^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $7^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0034】実施例4

アルミナゾルをリン酸ゾルに代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $P_2O_5$ が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0035】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $2^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $8^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0036】実施例5

アルミナゾルをホウ酸ゾルに代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $B_2O_3$ が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0037】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $2^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $8^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0038】実施例6

クリアフロートガラス基板を石英硝子に代え、焼成温度を500℃から800℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $\gamma-Al_2O_3$ が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型およびルチル型であった。

【0039】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は $2^\circ$ で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、 $8^\circ$ で防曇性能は持続していた。

#### 【0040】実施例7

アルミナゾルを $SiO_2-Al_2O_3$ 系ゾル(17重量% $Al_2O_3$ )に代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得

た。得られた被膜の組成は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系酸化物 (17重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0041】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は2°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、8°で防曇性能は持続していた。

#### 【0042】実施例8

アルミナゾルを $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ゾル (38重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系酸化物 (38重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0043】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は2°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、8°で防曇性能は持続していた。

#### 【0044】実施例9

まず、ガラス基板にシリカゾルをスピンコート法にてコーティングし、風乾後500℃で30分間焼成し中間層として $\text{SiO}_2$ 膜を形成した他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた防曇性被膜の組成は、ペーマイトが25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0045】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は2°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、8°で防曇性能は持続していた。

#### 【0046】実施例10

焼成温度を500℃から350℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた防曇性被膜の組成は、ペーマイトが25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0047】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は2°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、10°で防曇性能は持続していた。

#### 【0048】実施例11

チタニアゾルとアルミナゾルとを所定量になるように混合し、混合ゾルを得た。得られた混合ゾル中に硝酸銀水溶液を添加してコーティング溶液とした。このコーティング溶液を基板にディッピング法にてコーティングし、風乾燥350℃で30分間焼成し、被膜を得た。被膜の組成は、ペーマイトが25重量%、チタニアが75重量%となるマトリックス中に銀が分散し含有した構成となり、またそのチタニアはアナターゼ型であった。

【0049】得られた被膜の防曇性を評価したところ、

初期接触角は1°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、7°で防曇性能は持続していた。

#### 【0050】実施例12

実施例2で得られた防曇性被膜形成基材を0.5 mol/lの硝酸銀水溶液に浸漬して、ディッピング法にてコーティングし、乾燥して銀を担持した防曇性被膜を得た。被膜の組成は、ペーマイトが25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0051】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は1°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、5°で防曇性能は持続していた。

#### 【0052】実施例13

チタニアゾルとアルミナゾルとを所定量になるように混合し、混合ゾルを得た。得られた混合ゾル中にポリエチレンリコールを添加してコーティング溶液とした。このコーティング溶液を基板ディッピング法にてコーティングし、風乾後500℃で30分間焼成し、被膜を得た。被膜の組成は、ペーマイトが25重量%、チタニアが75重量%とり、またそのチタニアはアナターゼ型であった。コーティング溶液中に添加したポリエチレンリコールが焼成時に焼成することにより、被膜は多孔質な膜となった。

【0053】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は1°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、5°で防曇性能は持続していた。

#### 【0054】比較例1

チタニアゾルとアルミナゾルとの混合比を代えた他は、実施例1と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、ペーマイトが0.05重量%、チタニアが99.95重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0055】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は3°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、20°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0056】比較例2

チタニアゾルとアルミナゾルとの混合比を代えた他は、実施例1と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、ペーマイトが60重量%、チタニアが40重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0057】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は3°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、20°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0058】比較例3

焼成温度を500℃から200℃に代えた他は、実施例

10

20

30

40

50

2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、ペーナイトが25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアモルファスであった。

【0059】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は2°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、20°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0060】比較例4

焼成温度を800℃から950℃に代えた他は、実施例6と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはルチル型に変わっていた。

【0061】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は8°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、25°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0062】比較例5

アルミナゾルを $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ゾル(10重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系酸

化物(10重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0063】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は7°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、20°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0064】比較例6

アルミナゾルを $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ゾル(50重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )に代え、焼成温度を500℃から600℃に代えた他は、実施例2と全く同様にして被膜を得た。得られた被膜の組成は、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物(50重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が25重量%、チタニアが75重量%であり、そのチタニアはアナターゼ型であった。

【0065】得られた被膜の防曇性を評価したところ、初期接触角は7°で良好な防曇性能を発現した。また、6ヶ月間屋外暴露した後の接触角を測定したところ、20°で防曇性能が損なわれていた。

#### 【0066】

【表1】

	中間層	チ-T(vtk)	ペーナイト(vtk)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (vtk)	$\text{B}_2\text{O}_3$ (vtk)	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (vtk)	$\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	導電性金属	焼成温度	
実施例1	無し	99.8	0.2	0	0	0	0	無し	500℃	
実施例2	無し	75	25	0	0	0	0	無し	500℃	
実施例3	無し	52	48	0	0	0	0	無し	500℃	
実施例4	無し	75	0	25	0	0	0	無し	600℃	
実施例5	無し	75	0	0	25	0	0	無し	600℃	
実施例6	無し	75	0	0	0	25	0	無し	800℃	
実施例7	無し	75	0	0	0	0	25(17wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	無し	600℃	
実施例8	無し	75	0	0	0	0	25(38wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	無し	600℃	
実施例9	$\text{SiO}_2$	75	25	0	0	0	0	無し	500℃	
実施例10	無し	75	25	0	0	0	0	無し	350℃	
実施例11	無し	75	25	0	0	0	0	Ag含有	350℃	
実施例12	無し	75	25	0	0	0	0	Ag担持	500℃	
実施例13	無し	75	25	0	0	0	0	無し	500℃	多孔質膜
比較例1	無し	99.95	0.05	0	0	0	0	無し	500℃	
比較例2	無し	40	60	0	0	0	0	無し	500℃	
比較例3	無し	75	25	0	0	0	0	無し	200℃	
比較例4	無し	75	0	0	25	25	0	無し	850℃	
比較例5	無し	75	0	0	0	0	25(10wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	無し	600℃	
比較例6	無し	75	0	0	0	0	25(50wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	無し	600℃	

#### 【0067】

【発明の効果】本発明の防曇性被膜形成基材は、その構成を基板表面上に、チタニアを含む金属酸化物と $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、ペーナイト、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物とからなる被膜を設けてなる防

曇性被膜形成基材であって、チタニア以外の金属酸化物が防曇性被膜中に0.1~50重量%の範囲で含まれることにより、防曇性に優れ、防曇効果を長く持続させることができると共に、光触媒機能による防汚染性を向上させることができる。